

WPI / Thomson

AN - 2001-583060 [66]
 AP - CN19961006353 19960605
 PR - CN19961006353 19960605
 TI - SAPO-34/ceramic composite separation film
 IW - CERAMIC COMPOSITE SEPARATE FILM
 IN - JIA M; MIN E; ZHANG L
 PA - (CHPE-N) CHINA PETRO-CHEM CORP
 - (CHPE-N) CHINESE PETROCHEMICAL GEN CO
 PN - CN1167005 A 19971210 DW200166
 CN1061900C C 20010214 DW200477
 PD - 1997-12-10
 IC - B01D67/00; B01D71/02
 DC - J01
 AB - NOVELTY :

A composite separation film comprises a flat porous ceramic base material and a thin layer of SAPO-34 molecular sieve which is uniformly, firmly and compactly compounded on one surface of the base material. The SAPO-34 molecular sieve in the thin layer is mutually and compactly connected into an integral whole. Besides the structural pores of the molecular sieve, there are no other inter-crystalline pores.

- USE :

Used as a film separation element or in a film-catalytic reactor.

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

B01D 67/00

B01D 71/02

[21] 申请号 96106353.X

[43]公开日 1997 年 12 月 10 日

[11] 公开号 CN 1167005A

[22]申请日 96.6.5

[71]申请人 中国石油化工总公司

地址 100029北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国石油化工总公司石油化工科学
研究院

[72]发明人 张利雄 贾孟冬 闵恩泽

[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所
代理人 邓 颐

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 SAPO-34 / 陶瓷复合分离膜及其制备

[57]摘要

一种分子筛 / 陶瓷复合分离膜及其制备方法, 该复合分离膜由平板多孔陶瓷基材和均匀、牢固、致密地复合于该基材的一个表面的 SAPO-34 分子筛薄层所组成, 该分子筛薄层中的 SAPO-34 分子筛相互致密地连接为一个整体, 除了分子筛本身的结构孔以外没有较大的晶间孔存在, 该复合分离膜既可作为膜分离元件使用, 又可用于膜催化反应器中。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1.一种分子筛/陶瓷复合分离膜,其特征在于该复合分离膜由平板多孔陶瓷基材和均匀、牢固、致密地复合于该基材的一个表面的SAPO-34分子筛薄层所组成,该SAPO-34分子筛薄层中的分子筛相互致密地连接为一个整体,除了分子筛本身的结构孔以外没有晶间孔存在。

2.按照权利要求1的复合分离膜,其中所说的SAPO-34分子筛为现有技术中的各种SAPO-34分子筛,其厚度小于5微米。

3.按照权利要求1的复合分离膜,其中的SAPO-34分子筛可以进行各种改性。

4.按照权利要求1的复合分离膜,其中所说的多孔陶瓷基材的平均孔径为0.1~2微米。

5.一种权利要求1的分子筛/陶瓷复合分离膜的制备方法,其特征在于该方法包括在合成釜中装入能合成出SAPO-34分子筛的 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为40~400的合成液,将平均孔径为0.1~2微米的平板多孔陶瓷基材放置在该合成液的上部,陶瓷基材朝下的一面浸没于所说合成液中,朝上的一面暴露在液面之外或用惰性物质包裹,按常规方法水热晶化至少三次,使SAPO-34分子筛生长在基材朝下的一面上,最后经过一次焙烧。

6.按照权利要求5的制备方法,其特征在于所说焙烧的升温速率小于 $2^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。

说明书

SAPO-34/陶瓷复合分离膜及其制备

本发明涉及分子筛/陶瓷复合分离膜,具体地说是由SAPO-34分子筛与陶瓷基材复合而得到的分离膜。

无机膜具有耐高温、抗腐蚀等特点,在结构、热和化学稳定性等方面都明显优于有机膜,因而成为近二十年来膜科学技术领域研究的热门。但到目前为止,文献报道的大部分无机膜的平均孔径在大约30埃以上,且孔分布较宽,用于气体分离时主要为诺森扩散,以诺森扩散为分离机理的膜难以将分子量接近或相同的气体分子分开,而以分子筛分为分离机理的膜对于分子大小接近的气体亦具有较高的分离选择性,因此需要开发一种孔径为分子水平(小于8埃)且孔分布均匀的无机膜。

尽管分子筛的用途越来越广,但就其工业应用形式而言,仍是以颗粒为主,到目前为止,其应用最为广泛的领域为吸附分离和催化。分子筛既具有优良的分子筛分性能,又可作为某些反应的优良的催化剂,如果将分子筛制成无机分离膜,既可单独用于膜分离而得到高的分离选择性,又可用于催化膜反应器中而提高反应效率。

八十年代初已出现将沸石分子筛制成膜的专利,例如USP 5019263和USP 5069794中描述了一种合成自撑ZSM-5沸石膜的方法,但自撑膜的强度和致密性难以保证。

Suzuki等在JP 83-125155和USP 4699892中描述的方法是将硅铝凝胶倾倒在多孔不锈钢、多孔镍、致密镍铝合金和多孔

VYCOK 7930 玻璃表面, 再放入密封容器中合成, 制得了厚度从几十埃到几百埃的A型沸石膜。Suzuki等提出的另一种方法是将含有超微沸石(如ZSM-5、Silicalite、A型等)颗粒的溶液在一定的压力下透过多孔基材, 从而将沸石颗粒填充到多孔基材的孔道中, 再在溶液中放入硅源、铝源、模板剂和水, 在一定的温度和搅拌条件下制得了ZSM-5、Silicalite、A型沸石膜(EP 180200A1)。但有报道(EP 481660A1)对Suzuki以上的两种方法提出质疑, 指出采用这两种方法不能得到Suzuki所称的沸石膜。官崎等提供的方法(JP 60-129119)是先将4A沸石粉末与膨润土和水在 10 Kg/cm^2 压力下压在 Al_2O_3 薄板上, 再将此薄板放入水玻璃和碱的水溶液中, 于 120°C 晶化得到A型沸石膜。

EP 0511739A1中描述了一种带有沸石晶体的合成膜, 其制备步骤包括: (1) 制备孔径大约为 $0.1\sim 3\mu\text{m}$ 的多孔基材, 其中的 Al_2O_3 含量至少为90%; (2) 将该基材的至少一个表面浸入到由沸石晶体和其前身物(由硅源如硅酸钠或水玻璃制成)所组成的浆液中; (3) 将基材与该浆液水热晶化至少一次。在该膜材料中沸石晶体在基材的孔道内和表面上形成高密度层, 从而可用于分离和精制混合物中的有用组份。

WO 93/17781中描述了一种从溶胶制备分子筛膜的方法, 该方法包括形成一种可形成沸石的水基或醇基溶胶组合物, 将该溶胶组合物沉积在一种多孔载体上, 将该多孔载体和溶胶组合物暴露在水蒸汽气氛中在温度足以使溶胶组合物水热晶化的条件下形成沸石膜。

Bratton 等人在 EP 0481660A1 中描述了一种在多孔基材上负载有沸石型材料的膜。基材的形状为平板片、筒形或绕成螺旋状。多孔基材可以是多孔金属、陶瓷、金属陶瓷、玻璃矿物质、炭或聚合物，其中可用的多孔陶瓷、玻璃、炭或矿物中间体包括孔状炭、碳化硅、多孔粘土或其他硅酸盐矿物质。该膜的制备方法是将多孔基材（孔径可为 1~2000 μm ）的至少一个表面浸在可晶化成沸石型材料的合成凝胶中，使基材表面晶化上沸石型材料，取出后再重复一次或多次这些步骤，得到沸石型材料直接晶化于基材上的膜材料。在将多孔基材浸入合成凝胶进行晶化之前，可以先在基材表面结合上一层 Ni、Co、Mo 金属或其氧化物 (EP 0481658A1)，和/或结合上一层硅酸的齐聚物 (WO 93/19840)，或者将基材进行酸预处理 (EP 0481659A1)。

尽管上述专利中报道了诸多沸石分子筛膜，但到目前为止还没有将 SAPO-34 分子筛生长在多孔基材上以制备复合膜的文献报道。SAPO-34 分子筛自 1984 年由联合碳化物公司开发成功 (USP 4440871) 并经过后来的不断改进，已经在许多化学过程中得到了应用。由于 SAPO-34 分子筛的孔径较小（约 4 埃），如果将其制成膜材料，必将得到较好的择形分离选择性，有可能做为一种优秀的气体分离膜而得到应用。

本发明的目的是提供一种新的分子筛膜及其制备方法，使 SAPO-34 分子筛直接致密地生长在孔性陶瓷基材上，以期得到较高的气体分离选择性，为高温膜分离和膜反应器提供新的膜材料。

本发明所提供的SAPO-34/陶瓷复合分离膜由平板多孔陶瓷基材和均匀、牢固、致密地复合于该基材的一个表面的SAPO-34分子筛薄层所组成,该分子筛薄层中的分子筛相互致密地连接为一整体,除了分子筛本身的结构孔以外没有晶间孔存在。

本发明所提供的复合分离膜中的SAPO-34分子筛可以是现有技术中的各种SAPO-34分子筛,其厚度小于5微米,而且还可对该复合分离膜上的SAPO-34分子筛进行各种改性以扩大其应用范围。

本发明所提供的复合分离膜中所说多孔陶瓷基材的材质没有特殊要求,可以是金属陶瓷、含氧酸盐(如硅酸盐、钛酸盐、锆酸盐等)陶瓷,也可以是氧化物、氮化物和炭化物陶瓷等;但最好是在分子筛的合成条件下(较高碱度和较高温度下)比较稳定的材料,如金属陶瓷、 α - Al_2O_3 陶瓷等。所说多孔陶瓷基材的平均孔径最好为 $0.1\sim 2\mu\text{m}$ 。

本发明所提供的所说复合分离膜的制备方法包括在合成釜中装入能合成出SAPO-34分子筛的合成液,将平均孔径为 $0.1\sim 2\mu\text{m}$ 的平板多孔陶瓷基材放置在该合成液的上部,陶瓷基材朝下的一面浸没于合成液中,朝上的一面暴露在液面之外或用惰性物质包裹,按常规方法水热晶化至少三次,使SAPO-34分子筛生长在基材朝下的一面上,最后经过一次焙烧。

本发明所提供的制备方法中所说能合成出SAPO-34分子筛的合成液可按现有技术选择其组成和投料摩尔比范围,但水量要比常规合成时大,其中较佳的投料摩尔比范围为:

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.1 \sim 10$$

$$\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.1 \sim 10$$

$$\text{R}^+/\text{P}_2\text{O}_5 = 0.2 \sim 5$$

$$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40 \sim 400$$

其中 R^+ 表示合成时所用的有机铵模板剂,一般为四乙基氢氧化铵或四乙基溴化铵。

本发明所提供的制备方法中所说水热晶化以及洗涤和干燥按常规方法进行,一般所采用的水热晶化温度为 $150 \sim 230^\circ\text{C}$,晶化时间为 $0.5 \sim 10$ 天。所说的焙烧用于脱除合成出的分子筛中的有机模板剂,可按常规方法于 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 焙烧 $2 \sim 48$ 小时,但焙烧时的升温速率最好控制在 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 以下,以防止分子筛薄层断裂。

本发明所提供的复合分离膜具有以下优点:

(1) 由于SAPO-34分子筛的孔道较小(约4埃左右),因而对较小的气体分子具有较高的分离选择性;

(2) SAPO-34分子筛均匀地分布于基材表面,晶粒间结合紧密,不存在晶间孔,从而确保分离膜只存在分子筛的孔道;

(3) 可对SAPO-34分子层的性质进行调变或改性而不影响分子筛层的强度,使该膜材料的应用范围更广。

本发明所提供的SAPO-34/陶瓷复合分离膜既可作为膜分离元件使用，又可用于膜催化反应器中。

图1为实施例1~3中制备SAPO-34/陶瓷复合分离膜时所用的装置的示意图。

图2为评价分子筛膜的分离特性所用的气体分离装置的示意图。

图3为实施例1所制备出的未经焙烧的SAPO-34陶瓷复合分离膜的X射线衍射(XRD)晶相图，其中a表示未复合分子筛前的陶瓷基材样品，b表示复合分子筛后的样品。

图4为实施例1中陶瓷基材表面复合SAPO-34分子筛前后的扫描电镜(SEM)照片，其中a表示复合前的样品表面，b表示复合上SAPO-34分子筛后的表面。

下面的实施例将对本发明做进一步的说明，但这些实施例以及实施例中所用的制备装置等并不限制本发明的范围。

实施例1

取一片直径为35mm，厚度为3mm，平均孔径为 $0.3\mu\text{m}$ 的陶瓷基材(大连化学物理研究所商品，材质为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)，用较细的金相砂纸将其中的一面打磨光滑。

向烧杯中加入5.055克异丙醇铝(The British Drug Houses Ltd.)、18.23克浓度为10重%的四乙基氢氧化铵(TEAOH，化学纯试剂)水溶液和2.854克磷酸(85重%，北京红星化工厂)，混合均匀后，再加入13.01克水和1.8克硅溶胶(25重% SiO_2 ，国营温州催化剂厂生产)，搅拌均匀后得合成液，然后按图1所

示将此合成液5倒入内衬聚四氟乙烯的合成釜7中, 将上述陶瓷基材3未打磨的一面用聚四氟乙烯生料带1包裹以防分子筛在这一面生长, 然后将陶瓷基材3固定在聚四氟乙烯固定架2中, 将聚四氟乙烯托架6和固定架2放入合成釜7中, 使打磨好的要生长分子筛的一面4位于液体5的上部并与液体5接触, 另一面朝上暴露在液体5之外, 密封合成釜后, 将其放入预先已升温至180℃的烘箱中晶化三天, 冷却后取出陶瓷基材, 用去离子水洗涤并晾干后, 再按上述步骤重新晶化二次, 然后在复合上分子筛的一面进行X射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)分析, 其结果列于图3和图4中, XRD的结果表明该陶瓷基材表面复合上了SAPO-34分子筛, SEM照片显示SAPO-34分子筛的生长较为均匀。

实施例2

本实施例中的分子筛膜制备过程与实施例1相同。

取一片直径为35mm, 厚度为5mm, 平均孔径为0.8 μ m的陶瓷基材(大连化学物理研究所商品, 材质为 α -Al₂O₃), 用较细的金相砂纸将其一面打磨光滑, 另一面用聚四氟乙烯生料带包裹以防分子筛在这一面生长。

向烧杯中加入5.055克异丙醇铝、18.23克10重%的TEAOH水溶液和2.854克磷酸, 混合均匀后, 再加入8.55克水和1.8克硅溶胶, 搅拌均匀后得合成液, 将此合成液倒入内衬聚四氟乙烯的合成釜中, 按图1将上述陶瓷基材固定, 密封合成釜, 将其放入预先已升温至200℃的烘箱中晶化三天, 冷却后取出陶瓷基

材, 用去离子水洗涤并晾干后, 再按上述步骤重新晶化二次, 得SAPO-34/陶瓷复合分离膜, 该分离膜的XRD图与图3相同, SEM照片与图4类似。

实施例3

按实施例1的方法制备SAPO-34/陶瓷复合分离膜, 所不同的是加入水的量为56.26克, 晶化时间为四天。所得到的复合分离膜的XRD图与图3相同, SEM照片与图4类似。

实施例4

本实施例说明本发明的分子筛膜的致密性。

本实施例的试验在图2所示装置中进行, 其中11为干燥器, 12为针形阀, 13为稳压阀, 14为精密压力表, 15为背压阀, 16为截止阀, 17为皂膜流量计, 18为热电偶与温度显示仪, 19为加热炉, 20为气体分离池, 21为O形圈, 22为分子筛膜, 23为温度控制仪。

在测定单组份气体的透过性时, 关闭截止阀16, 将在测定单组分气体的透过性时, 关闭截止阀16, 将针形阀12开到最大, 用稳压阀13将气体的压力调节到给定值 p (表压)。这样, 进料侧的压力保持在 p (表压), 透过侧直接和大气相通, 即透过侧的压力(表压)为零, 因此膜两侧的压差为 p 。透过膜的气体的流量(V_t);用皂沫流量计测量。当测量值基本上保持恒定时, 表明气体的透过量达到了稳态。这时测定的透

过膜的气体的流量 $(Vt)_i$ ；即可用来计算气体的透过率 P_i 。 P_i 值按下式计算。

$$P_i = (Vt)_i / pA$$

上式中，A为沸石膜的有效透过面积。所使用的陶瓷基材为 $\Phi 35\text{mm}$ 的圆片，所用的密封圈为 $\Phi 35\text{mm} \times 3.5\text{mm}$ 的O形圈，因此，膜的有效透过面积等于直径为 28mm 的圆面积，即 $A = 6.158 \times 10^{-4} \text{m}^2$ ， $(Vt)_i$ 为稳态时透过膜的气体的流量 (mol/s)，p为膜两侧气体的压差 (Pa)， P_i 为气体的透过率 ($\text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)。

致密生长、没有晶间孔的分子筛膜在焙烧脱除模板剂之前应该是不透气的，因为有机铵模板剂占据了分子筛的孔道。

分别将实施例1所描述的未复合SAPO-34的陶瓷基材以及实施例1所得到的复合分离膜在图2所示的气体分离装置中测定它们对氮气的透过率，进料侧 N_2 气压力为 1.2Kg/cm^2 ，温度为室温，其结果列于表1中，可以看出，本发明所提供的复合分离膜在焙烧前不透气，说明没有晶间孔。

表1

	氮气的透过率 ($\text{mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)
复合前的陶瓷基材	6.58×10^{-6}
实施例1所得复合膜	0

实施例5

本实施例说明本发明所提供的复合分离膜的气体分离选择性。

将实施例1得到的未经焙烧的SAPO-34/陶瓷复合分离膜放入可程序升温的马福炉中, 以 $0.1^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升温至 400°C , 在此温度下焙烧24小时, 得到已脱除模板剂的SAPO-34/陶瓷复合分离膜。

将上述已脱除模板剂的复合分离膜安装在图2所示装置中, 分别通入氢气、二氧化碳、氮气和正丁烷, 在温度为 323K , 进料侧压力为 $1.2\text{Kg}/\text{cm}^2$ 的条件下测定膜对这些气体的透过率, 由此测定膜的择形分离选择性, 结果如表2所示, 可以看出本发明所提供的SAPO-34/陶瓷复合分离膜具有良好的择形性能, 气体的透过率随着气体分子的动力学直径的增大而减小, 而正丁烷因其动力学直径大于SAPO-34/分子筛的孔道直径而不能透过该膜。

表2

气体类型	H_2	CO_2	N_2	$\text{n}-\text{C}_4\text{H}_{10}$
透过率 ($\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$)	1.35×10^{-7}	6.40×10^{-8}	1.54×10^{-8}	0
相对 N_2 的选择性	8.77	4.16	1	0

实施例6

本实施例说明本发明提供的复合分离膜对氢气-正丁烷双组份气体的分离选择性。

按图2在测定双组分气体的透过性能时,首先通入按一定组成配制的混合气体,通过稳压阀13和背压阀15将进料侧气体的压力调节到给定值 p ,并使进料侧气体出口处保持一定的流量,以确保进料侧气体的组成不至于因其中某一组分优先透过膜而发生变化。透过侧气体出口与大气相通,因此膜两侧气体的压差为 p ,当出口气体的流量达到恒定时,取样分析透过侧气体的组成。

按照与实施例5相同的方法在图2所示装置中对已脱除模板剂的SAPO-34/陶瓷复合分离膜测定其对双组份气体的分离选择性,进料侧通入氢气-正丁烷混合气使其压力为 1.2 Kg/cm^2 ,在不同的温度下测定其分离选择性,气体的组成用气相色谱分析,所得结果列于表3中,其中的分离选择性按下式计算:

$$\text{H}_2 \text{ 选择性} = \frac{\text{透过侧H}_2 \text{ 浓度}}{\text{进料侧H}_2 \text{ 浓度}} \div \frac{\text{透过侧正丁烷浓度}}{\text{进料侧正丁烷浓度}}$$

表3

温度 (K)	373		423		473	
组份	H ₂	n-C ₄ H ₁₀	H ₂	C ₄ H ₁₀	H ₂	n-C ₄ H ₁₀
进料侧组成(摩尔%)	73.11	26.89	73.11	26.89	73.11	26.89
透过侧组成(摩尔%)	94.57	5.43	95.72	4.28	98.63	1.37
H ₂ 选择性	6.41		8.23		26.48	

实施例7

本实施例说明本发明提供的复合分离膜对氢气-异丁烷双组份气体的分离选择性。

按照与实施例6相同的方法测定已脱除模板剂的SAPO-34陶瓷复合分离膜对氢气-异丁烷双组份气体的分离选择性, 所得结果列于表4中。

从表3和表4的结果可以看出本发明所提供的SAPO-34陶瓷复合分离膜具有很好的择形分离选择性。

表4

温度 (K)	373		423		473	
组份	H ₂	i-C ₄ H ₁₀	H ₂	i-C ₄ H ₁₀	H ₂	i-C ₄ H ₁₀
进料侧组成(摩尔%)	73.50	26.50	73.50	26.50	73.50	26.50
透过侧组成(摩尔%)	78.52	21.48	99.20	0.80	99.21	0.79
H ₂ 选择性	1.32		44.71		45.23	

说明书附图

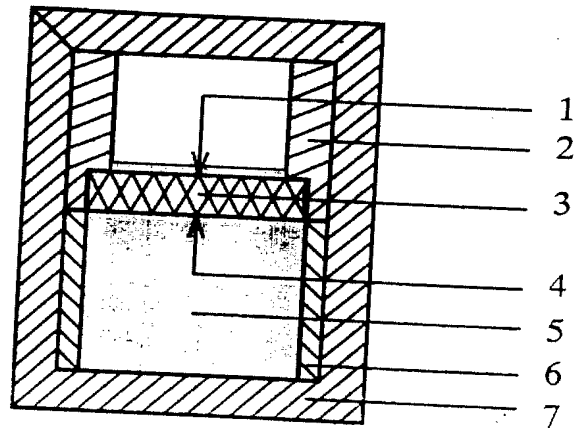


图 1

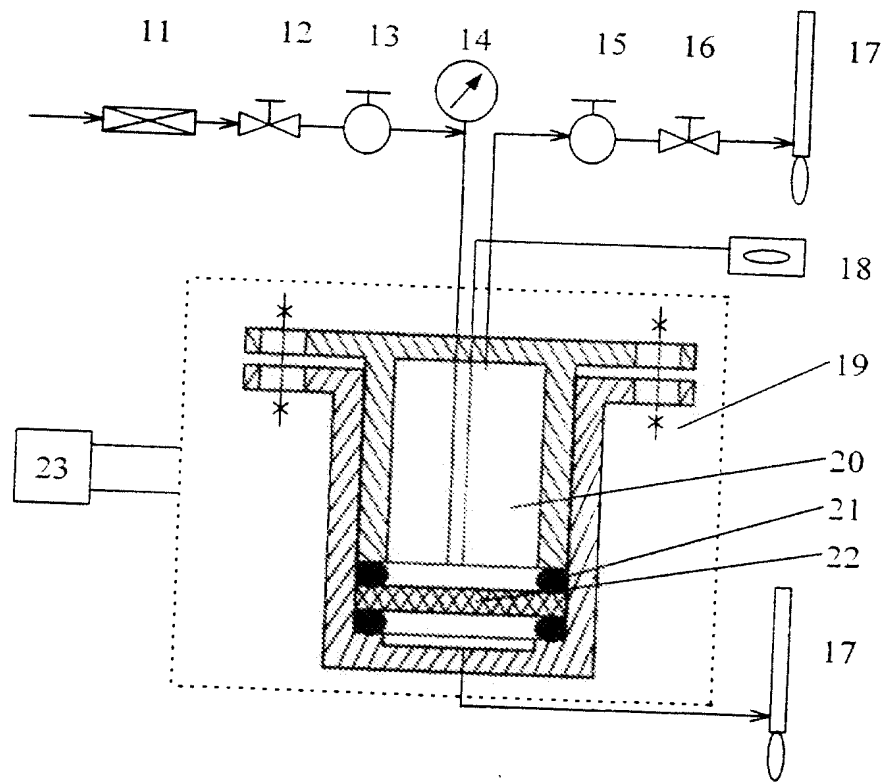


图 2

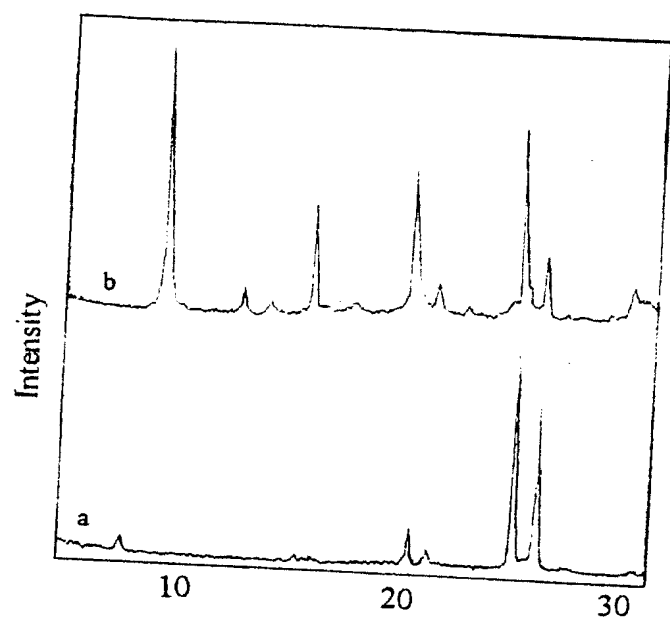


图 3

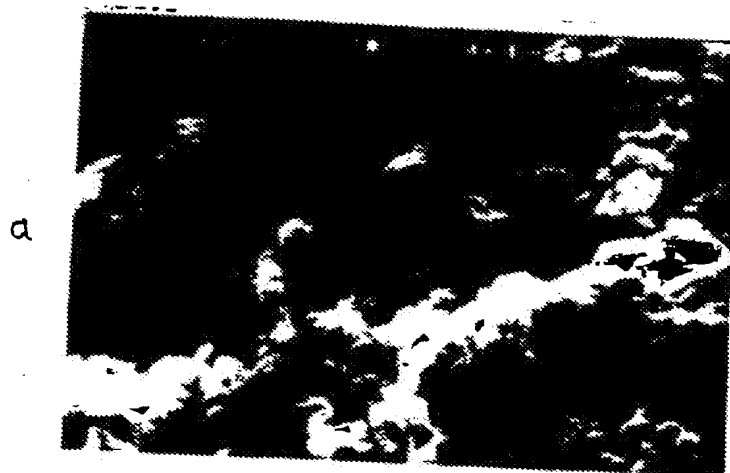


图 4